

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-212108

(43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl.

C01B 13/14

C23C 4/00

F01D 5/28

(21)Application number : 09-341800

(71)Applicant : UNITED TECHNOL CORP <UTC>

(22)Date of filing : 12.12.1997

(72)Inventor : MICHAEL J MARONEY

(30)Priority

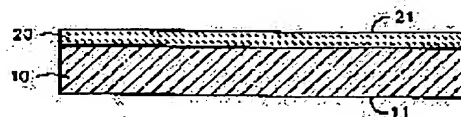
Priority number : 96 764419 Priority date : 12.12.1996 Priority country : US

(54) HEAT BARRIER COATING SYSTEM, MATERIAL THEREFOR, GAS TURBINE PARTS USING THE MATERIAL AND METALLIC SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a profitable heat barrier coating material excellent especially in heat insulating property and having a long service life and stability by forming a ceramic coating contg. a cubic pyrochlore structure on the surface of a metallic substrate.

SOLUTION: The pyrochlore structure has a chemical compsn. represented by the formula, $A_2B_2O_7$ (where A is a Gd, La or Y ion and B is an Hf, Ti or Zr ion). This structure is used for a coating fit for use at an extremely high temp. by an electron beam physical vapor deposition method. It is optimum for a coating in gas turbine parts used in a high temp. range. In the case of a gas turbine engine, a pyrochlore layer 20 is formed on the outer surface 21 of a superalloy substrate 10 and is exposed to a high temp. The inner surface 11 of the substrate 10 is cooled with cooled air.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212108

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 13/14

C 0 1 B 13/14

Z

C 2 3 C 4/00

C 2 3 C 4/00

F 0 1 D 5/28

F 0 1 D 5/28

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-341800

(71) 出願人 590005449

(22) 出願日 平成9年(1997)12月12日

ユナイテッド テクノロジーズ コーポレ
イション

UNITED TECHNOLOGIES
CORPORATION

(31) 優先権主張番号 08/764419

アメリカ合衆国, コネチカット 06101,
ハートフォード, ユナイテッド テクノロ
ジーズ ビルディング

(32) 優先日 1996年12月12日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(72) 発明者 マイケル ジェイ. マロニー

アメリカ合衆国, フロリダ, ポート セン
ト ルーシー, エスイー ランスダウニー
アヴェニュー 965

(74) 代理人 弁理士 志賀 富士弥 (外2名)

(54) 【発明の名称】 熱バリヤコーティングシステム、そのための材料、それを用いたガスタービン用部品及び金属基体の断熱方法

(57) 【要約】

【課題】 熱バリヤコーティングシステム、そのための材料、それを用いたガスタービン用部品及び金属基体の断熱方法を提供する。

【解決手段】 金属基体上での断熱バリヤコーティング、すなわち熱バリヤコーティングとしての用途に特に供される新規なセラミック材料の系列が開示されている。上記セラミックス材料は、パイロクロール構造を有し、一般式 $A_2 B_2 O_7$ 組成で示される組成物に分類される。上記一般式中、A及びBとしては、種々のイオンが可能であり、Oは、酸素原子である。Aは、 3^+ 又は 2^+ の正の電荷を有し、Bは、 4^+ 又は 5^+ の正の電荷を有する。上記材料は、化学的、熱的に安定であり、又現在用いられている熱バリヤセラミックスを凌ぐ断熱性を有している。例示的なパイロクロール材料としては、ランタンジルコネートを挙げることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 立方晶バイロクロール構造体を含んだセラミックコーティングを表面に有する金属基体から構成される金属物体。

【請求項2】 前記金属基体は、スチール、超合金、チタン合金、銅合金を含んだ一群から任意に選択されることを特徴とする請求項1に記載の物体。

【請求項3】 前記バイロクロール構造体は、一般式が $A_2B_2O_7$ で表され、A成分のイオン半径及びB成分のイオン半径が、立方晶を与えるように選択されていることを特徴とする請求項1に記載の物体。

【請求項4】 前記B成分は、Hf、Ti、Zr及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成されることを特徴とする請求項1に記載の物体。

【請求項5】 前記A成分は、La、Gd、Y及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成されることを特徴とする請求項1に記載の物体。

【請求項6】 前記コーティングが施された金属基体から構成されるコート物体は、前記バイロクロールコーティングの露出した表面が加熱され、かつ、この基体の露出した表面が冷却される側となるような環境として用いられるようにされていて、前記バイロクロールコーティングが熱フローを低減させていることを特徴とする請求項1に記載の物体。

【請求項7】 前記バイロクロール構造体は、柱状微細構造を有していることを特徴とする請求項1に記載の物体。

【請求項8】 前記金属物体は、表面に酸化物スケールを有し、このスケールを形成している酸化物は、主成分がアルミナから構成されており、この酸化物スケールに前記立方晶バイロクロールセラミックコーティングが結合されていることを特徴とする請求項1に記載の物体。

【請求項9】 前記金属基体は、スチール、超合金、チタン合金、銅合金を含んだ一群から選択されるようになっていたことを特徴とする請求項8に記載の物体。

【請求項10】 前記バイロクロール構造体は、一般式が $A_2B_2O_7$ で表され、A成分のイオン半径及びB成分のイオン半径が、立方晶を与えるように選択されていることを特徴とする請求項8に記載の物体。

【請求項11】 前記B成分は、Hf、Ti、Zr及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成されることを特徴とする請求項8に記載の物体。

【請求項12】 前記A成分は、La、Gd、Y及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成されることを特徴とする請求項8に記載の物体。

【請求項13】 前記コーティングが施された金属基体から構成されるコート物体は、前記バイロクロールコーティングの露出した表面が加熱され、かつ、この基体の露出した表面が冷却されるような環境として用いられるようにされていて、前記バイロクロールコーティングが熱フ

ローを抑制していることを特徴とする請求項8に記載の物体。

【請求項14】 表面にアルミナ形成性コーティングを有した金属基体と、前記アルミナ形成性コーティングに結合されたバイロクロールコーティングと、から構成されていることを特徴とする金属物体。

【請求項15】 前記基体のコーティングは、アルミナ形成性金属オーバーレイコーティングを有していることを特徴とする請求項14に記載の物体。

10 【請求項16】 前記基体のコーティングは、拡散アルミナイドコーティングを有していることを特徴とする請求項14に記載の物体。

【請求項17】 前記B成分は、Hf、Ti、Zr及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成されることを特徴とする請求項14に記載の物体。

【請求項18】 前記A成分は、La、Gd、Y及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成されることを特徴とする請求項14に記載の物体。

20 【請求項19】 前記コーティングが施された金属基体から構成されるコート物体は、前記バイロクロールコーティングの露出した表面が加熱され、この基体の露出した表面が冷却されるような環境として用いられるようにされていて、前記バイロクロールコーティングが熱フローを抑制していることを特徴とする請求項14に記載の物体。

【請求項20】 前記バイロクロール構造体は、柱状微細構造を有していることを特徴とする請求項14に記載の物体。

30 【請求項21】 ガス温度が1000℃を超えた環境下で用いられる超合金ガスタービン部品であって、この部品は、内側冷却通路を有し、かつバイロクロール結晶構造を有するコーティングが施され、前記部品への熱フローを低減させていることを特徴とする部品。

【請求項22】 金属基体を断熱する方法であって、この方法は、エレクトロンビーム物理気相堆積法により少なくとも前記基体の一部分に対し、前記立方晶バイロクロールセラミックコーティングを施すステップを有していることを特徴とする方法。

40 【請求項23】 前記金属基体は、スチール、超合金、チタン合金、銅合金を含んだ一群から選択されることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項24】 前記バイロクロール構造体は、一般式が $A_2B_2O_7$ で表され、A成分のイオン半径及びB成分のイオン半径が、立方晶を与えるように選択されていることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項25】 前記B成分は、Hf、Ti、Zr及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成されることを特徴とする請求項22に記載の方法。

50 【請求項26】 前記A成分は、La、Gd、Y及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成

されることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項27】 前記コーティングが施された金属基体から構成されるコート物体は、前記バイロクロールコーティングの露出した表面が加熱され、かつ、この基体の露出した表面が冷却されるような環境として用いられるようにされていて、前記バイロクロールコーティングが熱フローを抑制していることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項28】 前記バイロクロール構造体は、柱状微細構造を有していることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項29】 金属物体は、表面に酸化物スケールを有した金属基体から構成され、このスケールを形成している酸化物は、主成分がアルミナから構成されており、この酸化物スケールに前記立方晶バイロクロールセラミックコーティングが結合されていることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項30】 金属基体を断熱する方法であって、この方法は、熱スプレー堆積法により少なくとも前記基体の一部分に対し、前記立方晶バイロクロールセラミックコーティングを施すステップを有していることを特徴とする方法。

【請求項31】 前記金属基体は、スチール、超合金、チタン合金、銅合金を含んだ一群から選択されるようになっていて、前記立方晶バイロクロールセラミックコーティングを施すステップを有していることを特徴とする請求項30に記載の方法。

【請求項32】 前記バイロクロール構造体は、一般式が $A_xB_yO_z$ で表され、A成分のイオン半径及びB成分のイオン半径が、立方晶を与えるように選択されていることを特徴とする請求項30に記載の方法。

【請求項33】 前記B成分は、Hf、Ti、Zr及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成されることを特徴とする請求項30に記載の方法。

【請求項34】 前記A成分は、La、Gd、Y及びこれらの単一相形成混合物を含んだ一群から選択して構成されることを特徴とする請求項30に記載の方法。

【請求項35】 前記コーティングが施された金属基体から構成されるコート物体は、前記バイロクロールコーティングの露出した表面が加熱され、かつ、この基体の露出した表面が冷却するような環境として用いられるようにされていて、前記バイロクロールコーティングが熱フローを抑制していることを特徴とする請求項30に記載の方法。

【請求項36】 前記バイロクロール構造体は、柱状微細構造を有していることを特徴とする請求項30に記載の方法。

【請求項37】 金属物体は、表面に酸化物スケールを有した金属基体から構成され、このスケールを形成している酸化物は、主成分がアルミナから構成されており、この酸化物スケールに前記立方晶バイロクロールセラミックコーティングが結合されていることを特徴とする請

求項30に記載の方法。

【請求項38】 外側表面の少なくとも一部にランタンジルコネートを主成分とする層を有する超合金基体から構成されることを特徴とするガスタービンエンジン部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱バリアコーティングのためのセラミック材料の分野に関するものであり、より詳細には上記材料から形成された熱バリアコーティング及び上記熱バリアコーティングを有する部品及びそれらの断熱方法に関するものである。上記熱バリアコーティングは、ガスタービンエンジンに特に有効である。上記セラミック材料は、バイロクロール構造を有する化合物系列である。

【0002】

【従来の技術】ガスタービンエンジンは、燃料と言った形態での化学的ポテンシャルエネルギーを熱エネルギーへと、さらには機械エネルギーへと変換するための十分に改善された機械であり、この機械エネルギーが航空機を推進させたり、電力を発電させたり、流体を汲み上げるために用いられる。現時点では、ガスタービンエンジンの効率改善のため用いられている主な方法としては、運転温度を高めることである。このため、ガスタービンエンジンに用いられている金属材料は、その耐熱安定性の上限に極めて近いところで使用されている。さらには、現代のガスタービンエンジンにおいて、最も高温の部分では、金属材料は、それらの融点以上のガス温度下で用いられている。これらの材料は、空冷されているためにこの様な使用に耐えているのである。しかしながら、空冷を過剰に行うとエンジン効率が低下することになる。

【0003】従って、航空機用の冷却されたガスタービンエンジン部品に用いられる熱バリアコーティングの改善が引き続き試みられていた。この熱バリアコーティングを改善すれば、上記冷却空気の量が実質的に低減できることになるためである。

【0004】上記コーティングは、一定のセラミックスの基について構成されており、例えばムライト、アルミナ等を挙げることができる。これらのセラミックスも推奨できるが、現在の材料選択においてはジルコニアが用いられる。ジルコニアは、安定化させることによって高温下での立方晶結晶構造を保持させる必要があるため、安定化剤によって安定化される。これらの安定化剤としては、典型的には例えばイットリア、カルシア、セリア、マグネシアを挙げることができる。

【0005】一般には、金属材料は、上記セラミック材料を超えた熱膨張係数を有しているため、上記熱バリアコーティングを良好に改善することで解決されるべき問題点の一つとしては、上記セラミック材料の熱膨張係数

10

20

30

40

50

を金属基体の熱膨張係数に適合させ、加熱時に上記基体が膨張して上記セラミックコーティングがクラックしてしまわないようにすることを挙げることができる。ジルコニアは、熱膨張係数が大きく、これが上記金属基体上への熱バリア材料として良好とされる主要な理由となっている。

【0006】熱バリアコーティングは、いくつかの技術によって堆積させることができ、これらの技術としては、熱ブレイ法（ブラズマ法、フレイム法、HVOF法）、スパッタリング法、電子ビーム物理気相堆積法（EBPBD）を挙げることができる。上記技術のうち、エレクトロンビーム物理気相堆積法は、均一なコーティング構造を与えることができるので、現在の技術的要求に対して好適とされている。エレクトロンビーム物理気相堆積法によるセラミック材料が所定のパラメータに従って塗布される場合には、そのコーティング内部にまで延び、ギャップによって分離された微細柱状体から構成される柱状粒子微細構造を有している。これらのギャップによって、米国特許第4,321,311号にも記載のように、コーティングがクラックや、はげ落ちせずに上記基体の実質的膨張を可能とさせているのである。米国特許第5,073,433号によれば、スケールのにはより大きいものの同様の構造（セグメント化されたクラックを有している）は、ブラズマスブレイ法でも得られることが示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、エレクトロンビーム物理気相堆積法を用いた現在のジルコニアベースコーティングは良好に用いられているものの、より良好に断熱特性の改善された、より具体的には単位コーティング密度あたりの断熱特性が優れたコーティングが引き続き求められていた。重量は、ガスタービンエンジン、特に回転部材を設計する際の重要な要素である。セラミック熱バリアコーティングは、負荷保持材料ではないので、強度を増加させるのではなく単に重量を増加させるに過ぎない。従って最高の断熱特性を与えつつ、最小の重量増加で済ますことのできるセラミック熱バリア材料がこれまで強く望まれていたのである。加えて、長寿命であり、安定性があり、経済的である、と言った通常要求についても満足させる必要がある。

【0008】本発明のコーティングは、ガスタービンエンジンでの用途について開発されたものであるが、本発明は明らかに電気炉と言った高温に晒される別の用途においても有効である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、一定の化合物系列に含まれるセラミック材料は、金属基体上の熱バリアコーティングとして大きな効果を有することを見出したことによりなされたものである。これらの材料は、バ

イロクロール結晶構造を有している化合物である。

【0010】ここで、用語「バイロクロール」とは、カナダ国において産出されるタンタル鉱石のことを言う。この用語は、より一般的には組成 $A_2B_2O_7$ のセラミック構造をもって表すことができる。上記一般式中、Aは、3+又は2+の電荷を有する元素の結合であり、Bは、4+又は5+の電荷を有する元素の結合であり、AとBの価数の和が、7とされている。酸素原子(O)は、一部がS(イオウ)又はF(フッ素)によって置換されていても良い。熱バリアコーティングに用いることのできる典型的なバイロクロール体として考えられている組成は、Aが、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、イットリウム(Y)、及びそれらの混合物からなる一群から任意に選択され、Bが、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、チタン(Ti)、及びこれらの混合物からなる一群から任意に選択される組成である。熱バリアコーティングとしての可能性を有する多くの別のバイロクロール体が存在しうる。例えば、M. A. サブ라마ニアン(M. A. Subramanian)等の“酸化物バイロクロール体—レビュー”, *Progress in Solid State Chemistry*, 第15巻, 第55頁~143頁, 1983年には、バイロクロール体の完全な記載がなされているが、本願ではこの内容を参照することができる。

【0011】本発明者等は、鋭意検討の結果、密度を基準とすれば、本願において検討のバイロクロール体は、これまで、より普通に用いられてきたジルコニアベースの熱バリア材料の断熱特性を超えることを見出したものである。加えて、多くのバイロクロール材料は、その融点に至るまで相構造が安定であるという相の安定性を有している。この結果、安定化剤の添加は必要ではない。本発明者等が検討したバイロクロール体はほとんど、3000°F(1650°C)以上、およそ4000°F(2200°C)の融点を有している。加えて、上記材料は、アルミナに接着性を有する。これらのすべての特性は、熱バリアコーティングに好適である。

【0012】本発明のコーティング材料及びコーティングは、通常では融点を越えた温度から上記超合金基体を保護するために用いられる。超合金としては、通常鉄(Fe)、ニッケル(Ni)又はコバルト(Co)をベースとし、クロム(Cr)、アルミニウム(Al)、通常ではチタン(Ti)及び耐熱性金属元素を有しているとともに、約1200°F(650°C)以上で使用可能な特性を有しているものを挙げることができる。別の基体、例えば鋼鉄(スチール)、銅合金、チタン合金を保護することも可能である。表1には、代表的な基体材料を挙げる。

【0013】

【表1】

表 1
(MCrAlYの代表的組成 (wt%))

	Cr	Co	W	Cb	Ti	Al	B	Hf	C	Ni	Ta	Mo	Zr	Re
PWA1422	9	10	12	1	2	5	.015	1.6	.14	Bal	-	-	-	-
PWA1426	6.4	12.6	6.4	-	-	5.9	0.012	1.5	-	Bal	3.0	1.7	.08	.3
PWA1480	10	5	4	-	1.5	5	-	-	-	Bal	12	-	-	-
IN 792	12	9	3.8	-	4.1	3.5	.015	0.5	.12	Bal	3.9	1.9	.12	-

【0014】別のセラミック熱バリアコーティングと同様、上記バイロクロールセラミックの上記合金基体への接着性は重要である。表中、Balは、バランス成分を意味する。

【0015】ジルコニア熱バリアコーティングをする前に施される、MCrAlYと言った金属結合コート（多くの場合にはオーバレイコーティングと言われる）は、酸化物セラミックコーティングのための優れた接着性のあるコートであることが知られている。また、アルミナイドコーティングは、MCrAlY結合コートほど耐久性はないものの、一般的には良好な結合コートとして知られている。上記オーバレイコーティング及びアルミナイドコーティングの共通の特徴は、これら双方が接着性のアルミナ表面フィルム、すなわちスケールを形成する*

* ことにある。

10 【0016】MCrAlY材料としては広い組成範囲が知られており、例えば10～25%Cr、5～15%Al、0.1～1.0%Y、その他、バランス成分としてのFe、Ni、Co及びNiとCoの混合物を挙げることができる。それぞれ5%までのHf、Ta又はRe、1%までのSi、3%までのOs、Pt、Pd、又はRhと言った添加物を用いることもできる。表2は、熱スプレープロセス、EBPVDプロセス、電気メッキ法によって施すことができる代表的なMCrAlYを示している。表中、Balは、上記のであるバランス成分を示す。

【0017】

【表2】

表 2
(MCrAlYの代表的組成 (wt%))

	Ni	Co	Cr	Al	Y	Hf	Si
NiCrAlY	Bal	-	19.5	12.5	.45	-	-
CoCrAlY	-	Bal	18	11	.45	-	-
NiCoCrAlY	Bal	23	18	12.5	.3	-	-
NiCoCrAlY	Bal	22	17	12.5	.6	.25	.4

【0018】これとは別の結合コートとしては、上記基体表面にアルミニウムを拡散させることにより形成される拡散アルミナイドコートを挙げることができる。拡散アルミナイドコーティング法は、良く知られており、アルミニウム合金又は化合物といったアルミニウム源と、通常NaFと言ったハロゲン化物であるアクチベータと、不活性材料であるアルミナを含有した混合物（これを「バック」と言う）を用いて施すことができる。コートする部分は、上記バックに埋封され、1500～2000°Fまで加熱され、同時に水素と言ったキャリアガスを、プロセス中にわたって埋封されていない部分に対して上記バックの外部を流させる。微量成分であるPt、Rh、Pd、Osをアルミナイドコーティングに含有させる方法については良く知られており、例えば、米国特許第5,514,482号を参照されたい。

【0019】オーバレイコーティングとアルミナイドコーティングを組み合わせ用いることも可能である。これについては例えば、米国特許第4,897,315号にも開示されているように、内側にMCrAlYオーバレイコーティングを有し、外側にアルミナイドコーテ

ィングを有するシステムを挙げることができる。米国特許第4,005,989号では、この逆の構成が開示されており、内側がアルミナイドコーティングとされ、外側がオーバレイコーティングとされている。

【0020】上記結合コート及び結合コートの組合せの共通の特徴は、それらの外側表面に接着性のアルミナ層を形成することにある。本発明の熱バリアコーティングは、アルミナの溶解性は制限されるが、上記アルミナに強固に接着する特性を有する。

40 【0021】所定の場合には、超合金に充分に、かつ完全に接着するアルミナ層を形成することもでき、別々に結合コートを施さなくとも、上記セラミックが接着するようにされていても良い。これについては、米国特許第5,262,245号、第4,895,201号、第5,034,284号、第5,346,563号、第5,538,796号に開示の内容を挙げることができる。

【0022】今日まで、上記超合金へのセラミックコーティングの良好な塗布方法としては、上記結合コート（又は基体）と上記セラミックコーティングの間に酸化

物層（通常アルミナであり、稀にシリカが用いられる）を含むものである。

【0023】

【発明の実施の形態】上記バイロクロール構造体は、複雑な構造を有しているので種々の方法で記述することができ、ホタル石構造の誘導体や、サイト間を充填したカチオンがコーナ-コーナを8面体様に連結した構造を持つ場合もある。

【0024】図1(A)は、立方晶バイロクロール結晶構造を示す。上記バイロクロール構造体の構造表記には拘わらず、上記バイロクロール構造体は、化学組成 $A_2B_2O_7$ 、又はしばしば $A_2B_2O_6$ 又は AB_2O_6 構造を有する場合もある。後者の2つは、欠損バイロクロール構造体である。図1(A)は、 $A_2B_2O_7$ 組成を有するランタンジルコネートを示している。図1(B)は、立方晶ホタル石構造体であって、安定化ジルコニアの構造を示している。図1(A)と図1(B)とを比べると、双方は類似しているが、2つの構造の間には相違点も存在する。図1(A)及び図1(B)の双方では、 <100 結晶軸から見下ろしたものである。視覚的にも、上記バイロクロール構造体は、上記ホタル石構造体よりも規則性がないことがわかる。

【0025】AイオンとBイオンは、Aの価数とBの価数との合計が、異なった値を有していても良く、 $A_2B_2O_7$ の場合には、この合計が7であり、 $A_2B_2O_6$ の場合にはこの合計が6とされる。

【0026】上記バイロクロール構造は、Aのイオン半径とBのイオン半径が所定の関係にある場合にのみ形成される。図2は、立方晶バイロクロール構造を形成するAのイオン半径とBのイオン半径の一般的関係を示した相関図である。本発明者等は、この図の境界にはある程度の不確かさはあるものの、検討の結果により、ランタンチタネート $La_2Ti_2O_7$ は、安定なバイロクロール構造体であると考えている。

【0027】非立方晶のバイロクロール構造体も知られているが、本発明の目的のためには、立方晶バイロクロール構造体を有するセラミックスを用いることが好ましい。

【0028】図2に示したように、所望する立方晶バイロクロール構造の形成は、成分Aと成分Bの相対的なイオン半径によって制御することができる。A成分及び/又はB成分の元素混合物を用いて、立方晶バイロクロール構造の形成を可能とするような平均イオン半径を得ることができる。例えば、図2によれば、 $Gd_2Ti_2O_7$ 及び $Y_2Zr_2O_7$ の双方は、立方晶のバイロクロール構造体を有することが見出される。一般的な規則として、一般式 $(Gd_xY_y)(Ti_zZr_w)O_7$ の組成物では、 $x+y=2$ で、 $a+b=2$ の場合もまた、立方晶バイロクロール構造を有していた。

【0029】さらに、 $In_2Zr_2O_7$ のような化合物は

立方晶ではないが、AとBのイオン半径を図2に示した上記立方晶バイロクロール領域とするように、例えばNdでInを置換したり及び/又はTiでZrを一部置換すれば立方晶とすることができる。

【0030】我々は、一般式 $A_2B_2O_7$ によって示されるバイロクロール体のタイプについて検討を行ったが、ガドリニウム(Gd)、ランタン(La)、又はイットリウム(Y)をイオン種Aとして用い、ハフニウム(Hf)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)をイオン種Bとして用いることが好適であることを見出した。ランタンジルコネートは、ランタンとジルコニウムが同程度の蒸気圧を有しているので気相堆積法がより容易になり、特に好適である。本発明者等は、 $A_2B_2O_7$ 構造の材料のみを用い、フッ素(F)又はイオウ(S)で酸素(O)の一部を置換した既知のバイロクロール体を用いることは試みなかったが、本発明において、上記イオウ(S)置換組成物や、フッ素(F)置換組成物を除外するものと考えているわけではない。本発明者等は、実験的に $A_2B_2O_6$ 及び AB_2O_6 構造体について検討を加えたわけではないが、これらの組成も熱バリアコーティングに用いることができるもの、と考えている。

【0031】Ti、Zr及びHfは、すべて互いに完全な固溶性を示し、本発明者等は、Ti+Zr+Hfの組合せのいかなる組成であってもBイオン種として用いることが可能となると考えている。同様にGd、La、Yは、置換しうる固溶性を有している(Gd-Laは、完全に溶解する)。従って、第2の相を形成しないようなGa+La+Yのいかなる組成物であっても上記Aイオン種として用いることができる。上記イオン種A及びイオン種Bの合金は、図2に示した基準を満たす必要があると共に、バイロクロール構造を有している必要がある。

【0032】酸化物バイロクロール化合物の低い熱伝導性は、熱伝導性における結晶学的及び化学的效果から考察して説明することができる。高温における誘電体の熱伝導性は、格子欠陥、及びこれとは別に、フォノンによる散乱に支配される。酸化物バイロクロール化合物は、低熱伝導性材料に伴う多くの特徴を示す。上記バイロクロール結晶化合物は、高い極限欠陥濃度を有している。これは、上記化合物間の成分間の原子質量差が大きくなると、その化合物の熱伝導性は減少するということにより実験的に確認されている。上記バイロクロール構造及びホタル石構造は、密接に関連しているが、高い方の原子量の原子(ランタン、ガドリニウム、イットリウム)を高濃度にホタル石構造に置換することによって、安定化ジルコニア化合物では得られないような低熱伝導化を図る手段となる。熱バリア用途においては、高い原子質量の元素を用いることによる熱伝導性の減少によって得られる利点は、高い密度による重量低減を図ることができることにある。

【0033】熱伝導性の低減は、また、結晶学的構造の複雑さを増加させることによって達成することができる。図1(A)に示すように、上記パイロクロール構造体は、図1(B)に示すようなホタル石構造体よりも複雑である。その立方晶パイロクロール構造は、立方晶ホタル石構造と同様の構造を有しているが、より酸素原子が欠損している(8つのうちの1つが失われている)。

【0034】熱バリアコーティングは、典型的には、空气中(APS)でのプラズマスプレー法といった熱スプレー法又は低圧(LPSS)での高速燃料プロセス(high velocity oxygen fuel process: HVOF)又はデトネーションガン(D Gun)による酸素プラズマスプレー法等によって施される。エレクトロンビーム物理気相堆積法(EBPVD)及びスパッタリング法は、これらとは別の技法として用いることができる。エレクトロンビーム物理的気相堆積法は、好ましいプロセスである。用途及び環境に応じて、それぞれのプロセスが特に効果を有する。上述のプロセスはすべて実際に酸化物パイロクロール熱バリアコーティングを施すために容易に用いられる。前述のように、上記EBPVDプロセスは、極限的な温度での用途に好適な構造を提供し、タービン部品における高温領域のコーティングに最も好適であり、多くの利点をもたらす。熱スプレー処理は、複雑で大きな部品のコーティングを可能にする効果をもたらす、燃焼器と言った部品のコーティングに最も好適である。

【0035】図3(A)、図3(B)、図3(C)は、本発明の熱バリアコーティングの異なった態様を示している。図3(A)は、外側表面21上にパイロクロールトップコートを含む超合金基体10を示している。ガスタービンエンジン用途では、上記超合金基体10の反対側面11は、冷却空気によって冷却され(図示せず)、上記パイロクロール構造体の外側表面21、すなわち露出した面が、高温に晒される。上記外側表面とその反対側面の間を連通する複数のホールを設けて、上記反対側面から上記外側表面へと冷却空気を流すようにされていても良い。上記外側表面を流れる高温のガスと、角度が付けられ、形状を付けられた冷却ホールとは共動して、フィルム冷却を行い、上記冷却空気の層が上記高温ガスから上記外側表面を分離させ、より熱伝導を低減させるようにすることもできる。熱は、上記外側表面21から上記冷却面11へと流れて行くが、熱フローの量は、上記パイロクロール構造層によって実質的に低減されることになる。上述したように、上記パイロクロール構造体は、種々の方法によって設けることができ、上記パイロクロール層の微細結晶構造は、上記堆積プロセスに大きく依存している。最も基本的な本発明の態様は、基体にパイロクロール層を接着するものであり、これによって熱勾配を生じさせて熱伝導を低減させるようになっている。

【0036】図3(B)は、上記基体10と上記パイロクロール構造層20の間に結合コート15を用いた場合

の好適な構成を示している。上記結合コート15は、接着性を改善して、上記基体の保護するため耐酸化性を改善させている。図3(C)は、上記結合コート15と上記パイロクロール層20の間の層間部16の拡大図である。主にアルミナである酸化物層22は、この層間部に存在していて、上記パイロクロール構造層の接着性を改善していると考えられている。

【0037】補助的ではあるが、上記結合コート上に自然に発生したアルミナ層の他、ジルコニア熱バリアコーティングといった上記結合コート上にアルミナをスパッタリングすることによって別途施されたアルミナ層を用いることも(熱成長した酸化物層ではなく)、また、本発明の態様である。

【0038】さらに別の態様では、別のセラミック層は、上記パイロクロール体の自体の面の上に施されても良い。この追加された層は、酸素の拡散を防止し、耐浸食性と耐摩耗性を付与し、又は所望する熱放出性を与え、又これらの特性のうちのいくつかの組合せを与えるようにして施すこともできる。

【0039】

【実施例】

(実施例1) 下記実施例には、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (ランタンジルコネート)パイロクロールオキサイド化合物をEBPVDにより施して、熱バリアコーティングとして使用する場合について説明する。熱バリアコーティングとしての安定化ジルコニアに対する上記 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ パイロクロールオキサイドの効果としては、熱伝導性、熱膨張性、密度、相安定性を挙げることができる。図4は、 La_2O_3 - ZrO_2 相図を、上記パイロクロールを含む相領域をPで表して示している。上記パイロクロール構造(La_2O_3 が約35mol%)は、約2300°C(4172°F)の融点までは安定である。

【0040】図5は、立方晶系ジルコニアの熱伝導性と比較した場合の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の熱伝導性を温度の関数として示す。典型的な熱バリアコーティングとして用いられる温度では、上記パイロクロール化合物は、安定化ジルコニアの熱伝導率の約50%の熱伝導性を示す。上記 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ パイロクロール化合物の密度は、重量ベースでおよそ安定化ジルコニアと同等(約6gr/cm³)程度であり、重量当たりの熱伝導性においては、又約50%低減の効果があつた。

【0041】上記利点としては、熱伝導性の50%減少により、同程度の熱的な保護を与えるためには、コーティング厚を50%低減させることができることを挙げることができる。典型的なガスタービンブレードのコーティング重量を50%低減させると、ブレード根本部でのブレード引張り力が約1500ポンド(680kg)だけ典型的な運転条件においては低減でき、これは、ブレード寿命を著しく増大させ、かつブレードを取り付けるディスクの重量を低減させることができる。上記熱バ

ヤコーティングを同一の厚さに維持し、上記冷却空気フローが一定に保持される場合には、基体温度は、約100°F(55°C)減少し、基体のクリープ寿命を向上させることができる。上記コーティング厚を一定に保ち、空気流量を低減させれば、エンジン効率を向上させることができる。

【0042】図6は、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の平均熱膨張における平均的な係数を、温度の関数として立方晶安定化ジルコニアの平均熱膨張係数と比較したものである。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 熱バリアコーティングの熱膨張は、上記立方晶ジルコニアの熱膨張係数と同等であることがわかる。これは、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が、熱サイクルにおいてもジルコニアと同様の挙動を示すことを意味する。

【0043】(実施例2)ランタンジルコネートを、圧力制御できるチャンバ内でエレクトロンビーム気相堆積法(EBPVD)を用いて塗布した。上記コーティングを、単結晶基体(公称組成PWA1480(表2参照))に施した。上記コーティングプロセスは、 3.2×10^{-4} Torr、酸素フロー50 sccmとして行った。酸素は、バイロクロール化合物の酸素量論値を確保するようにして添加した。これについては、米国特許第5,087,477号にも開示されている。上記基体温度は、堆積中には1840°F(1004°C)とし、上記基体から供給源までの距離を5.25インチ(約13.3cm)として行った。上記バイロクロールセラミックは、0.8A、10,000Vのエレクトロンビームを走査させることによって気化させた。上記供給源酸化物を、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ パウダーとした。上記コーティングは、エレクトロンビーム物理気相堆積法によって堆積された立方晶ジルコニア熱バリアコーティングにも典型的に見られる良好な柱状構造の結晶粒子構造を示し、この柱状構造によって歪みを開放させ、プラスマスプレーコーティングよりも改善された耐久性を付与すること*

*が可能となる。

【0044】図7は、上記コーティングの表面から得たX線回折を示す。その回折ピークは、バイロクロール結晶構造を示すものであり、これは、上記バイロクロール構造体が、堆積された熱バリアコーティング内に形成されていることを示すものである。

【0045】これまで本発明を詳細な実施例によって示してきたが、当業者によれば、形態及び詳細部において、本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく変更、除外及び付加を行うことができることは明白であろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】ランタンジルコネートバイロクロール体(A)の結晶構造及びホタル石型のジルコニアの結晶構造(B)を示した図。

【図2】図2は、バイロクロール構造体を形成するために必要なA成分とB成分の各イオン寸法の関係を示した図。

【図3】図3は、金属基体上に直接セラミックコーティングを施した場合(A)、中間接着層を介して金属基体上にセラミックコーティングを施した場合(B)、上記結合コートと上記(B)のセラミック相の間の中間層を示した拡大図(C)。

【図4】 $\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ の相図。

【図5】数種のセラミック材料の熱伝導率を示した図。

【図6】数種のセラミック材料の熱膨張係数を示した図。

【図7】コーティング表面のX線回折パターンを示した図。

【符号の説明】

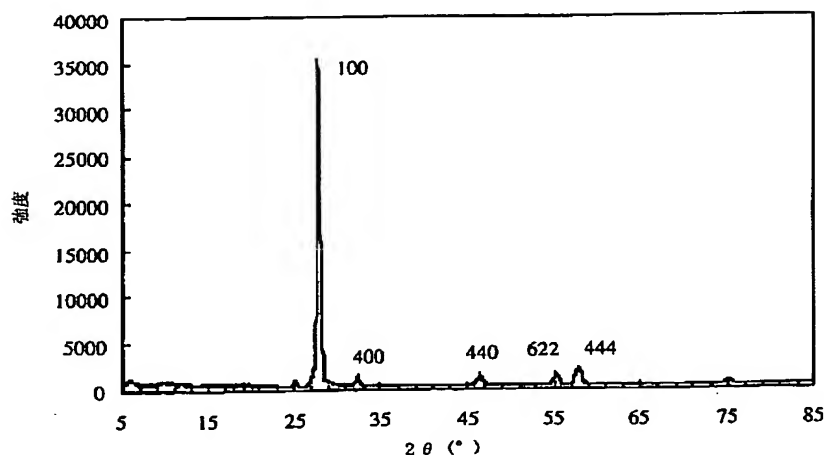
10…基体

15…結合コート

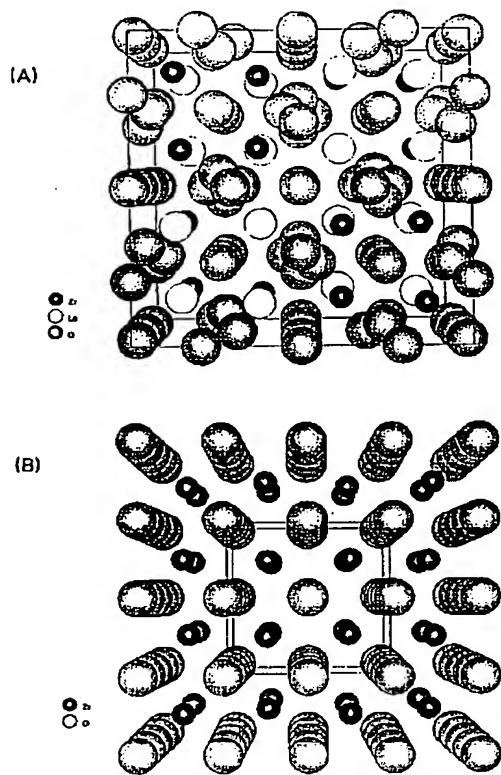
20…バイロクロール層

22…酸化物層

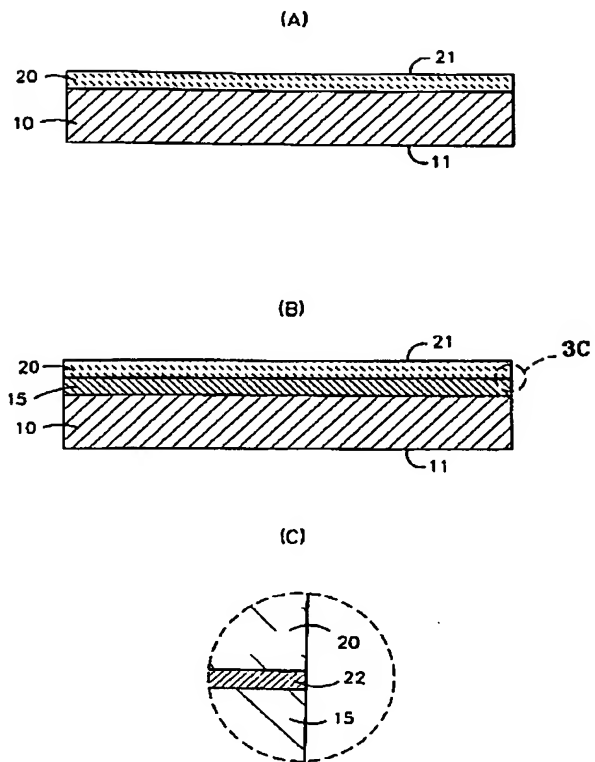
【図7】



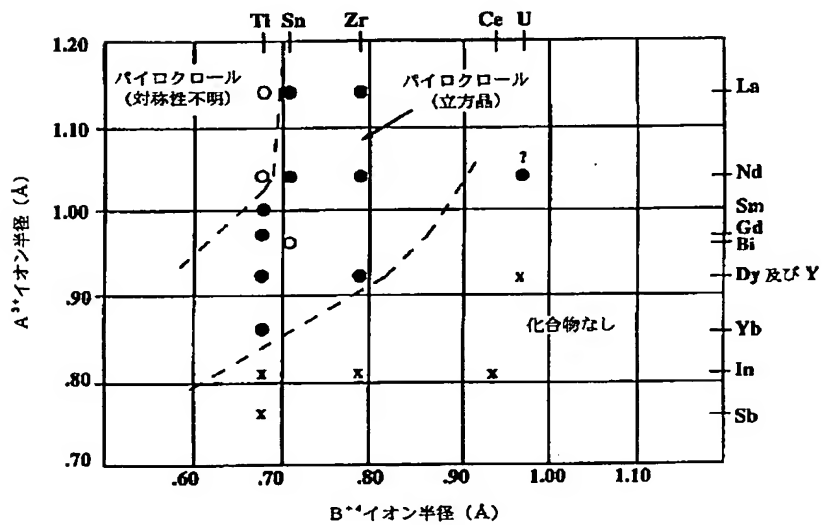
【図1】



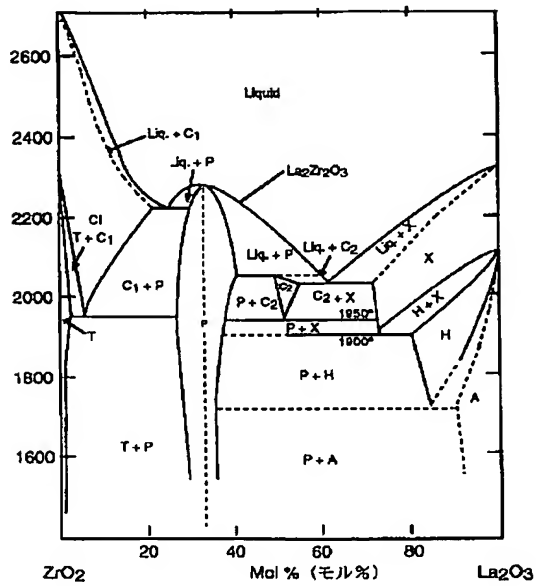
【図3】



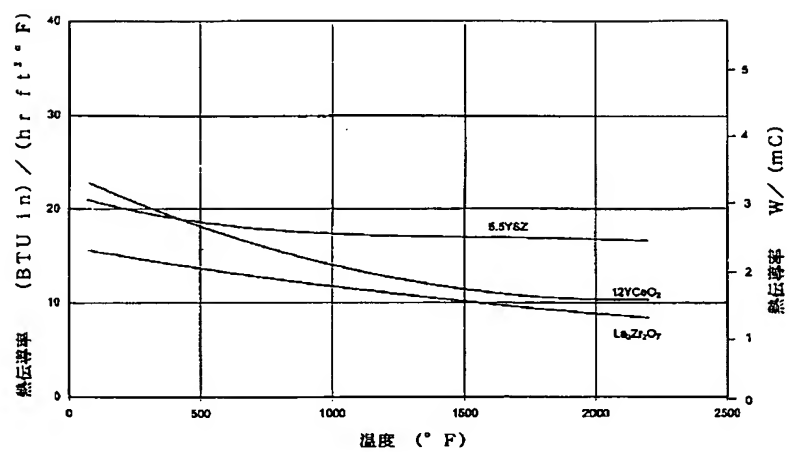
【図2】



【図4】

 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 

【図5】



【図6】

